

**MANUFACTURE OF PLATE FOR LEAD STORAGE BATTERY**

Patent Number: JP60198055  
Publication date: 1985-10-07  
Inventor(s): MIYATA HIROYUKI; others: 04  
Applicant(s): SANYO DENKI KK  
Requested Patent: ☐ JP60198055  
Application Number: JP19840052710 19840319  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/20  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To improve the conductivity of the plate for a lead storage battery when it is reused after being left by pouring an active material slurry containing a conductive material over the surface of a current collector and forming a layer consisting of a part of the conductive material on the outer surface of the active material by taking advantage of the difference in specific gravity between the conductive material and the active material.

**CONSTITUTION:** In a retainer-type lead storage battery, a separator is formed by glass fiber or similar material having a high liquid-holding ability so that free electrolyte does not exist. The negative electrode for this battery is formed by pouring a slurry prepared by adding a conductive material such as acetylene black to a negative active material over the surface of a current collector consisting of a lead-calcium alloy plate and then allowing the thus treated current collector to stand still while humidifying it to expose a part of the conductive material on the surface of the active material in a layer form by taking advantage of the difference in specific gravity between the conductive material and the active material. By thus forming a layer consisting of a part of the conductive material on the active material surface, the gas absorption and the liquid-holding ability of the negative electrode are improved. Furthermore, it is possible to improve the volume efficiency of the negative electrode by minimizing the amount of the conductive material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-198055

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月7日

H 01 M 4/20

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池極板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-52710

⑰ 出 願 昭59(1984)3月19日

⑱ 発 明 者	宮 田 裕 之	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	盛 岡 勇 次	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	山 下 茂	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	大 濱 貴 彦	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者	内 山 和 宏	守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人	三洋電機株式会社	守口市京阪本通2丁目18番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 佐野 静夫		

明 細 書

1. 発 明 の 名 称 鉛蓄電池極板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 鉛或いは鉛合金より成る集電体表面に導電材を含む活物質スラリーを注入し、導電材と活物質との比重差によって導電材の一部を活物質の外表面に層状に形成したことを特徴とする鉛蓄電池極板の製造方法。

(2) 前記導電材はアセチレンブラックであることを特徴とする上記特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池極板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は鉛蓄電池、特に遊離の電解液が存在しないように電解液量を制限した形態の所謂リテナー式鉛蓄電池の極板成形方法に関するものである。

(2) 従 来 技 術

従来のリテナー式鉛蓄電池は電槽内に注液される電解液量が遊離した状態で存在しないように

極めて保液性の強い材質(例えばガラス繊維)で形成されたセパレータを採用している。

しかしながら、鉛蓄電池をその両極を開放したまま長期間放置した場合、電槽内部での化学反応が進行せず、前記セパレータによって陰・陽極板に含浸されている電解液をも吸収保持し、また電槽内の陰・陽極板のうち少なくとも一方の表面が乾燥した状態となり、次に鉛蓄電池を使用する際に、陰極板及び陽極板間における電子の移動が円滑に行なわれず通電性が低下する欠点があった。

また一般の鉛蓄電池はその充電時の反応によって電槽内部で発生するガスを陰極側活物質で吸収せしめる機構となっており、このガス吸収反応を円滑に進行せしめるために電解液として注液される硫酸の量を電気化学的容量において極板を形成する活物質質量よりも少なめにしている。一方密閉型鉛蓄電池の電槽は耐電解液性、即ち耐硫酸性を考慮して合成樹脂によって形成される。一般にはABS樹脂(組成中のアクリル成分が水蒸気透過性を有する)やAS樹脂を用いるのが普通である。

しかしながらこの種の合成樹脂は物性上水蒸気透過性を有し、鉛蓄電池を長期に亘って保存する間に電槽壁部を通過して内部の水分を水蒸気として放出し、電池内部の電解液濃度が上昇する現象が生じる。この現象は容量当たりの電槽表面積が大きいものや、小型で薄型の場合は電解液の濃縮により電池寿命が通常の鉛蓄電池に比べて短くなるという欠点を有する。

更に従来より導電性を向上させる目的で極板中にアセチレンブラックや膨張化黒鉛を添加したものがある（特開昭57-210568号公報、特開昭56-159063号公報等を参照）が、何れも導電性を向上させるだけの効果しかなく、電解液保液性及び発生ガス吸収性には問題があった。

#### (イ) 発明の目的

本発明は上述の如き従来技術の問題点を鑑みて成されたものであり、鉛蓄電池を両極開放状態で放置する際に陰・陽極板の表面に電解液を多く保持させ、再使用時の通電性を向上させまた電解液漏液を防ぐと共に、発生ガス吸収性を向上させ

ある。従来の極板では明らかに添加されるアセチレンブラックの量が必要以上に多いことがこれら2つの図面を比較することによって解る。

本発明者等は極板を形成する活物質内部及び表面に導電材を偏在させることにより添加される導電材の量を最小限に抑え、活物質の体積効率の低下を最小にした。

また陰極活物質外表面に導電材としてアセチレンブラックを偏在させた場合、電解液及び発生したガスと前記陰極活物質外表面のアセチレンブラック層との間で三相界面を形成し易く、このアセチレンブラックが一種の触媒作用を持ち、ガス吸収性能が向上することが解った。更に陰・陽極を一对の極板のみで構成する鉛蓄電池における高率放電特性について従来方法と本発明方法とによる電池を比較したところ本発明品が優れていることが解った。

一般に鉛蓄電池は陰極がハイレート時の容量支配極となる。従ってアセチレンブラックを表面付近に偏在させることにより、陰極のハイレート放

電性を向上したと考えられる。急速放電時には電極表面部に放電活物質が生成し、反応の進行を妨げると考えられ、本発明による電池では極板表面に偏在するアセチレンブラックが表面部での反応に対して緩衝材的役割を果たし、より深い度合の放電が進行したものと考えられる。この効果は特に一对の極板を有する電池の場合に顕著であるが、通常の場合（複数対の極板を有する電池）の場合にも若干のハイレート性能の向上が見られた。

#### (ロ) 実施例

陰極活物質として酸化鉛（ $PbO$ ）を10.0gをとり、これにヒドロキシプロピルセルローズ（HPC）0.1g、硫酸バリウム（ $BaSO_4$ ）0.4g、リグニンスルホン酸ソーダ0.2g、アセチレンブラック0.15gを添加し、これに適量の水を加えて活物質スラリーを作製する。

鋳造、打抜き、或いはエキスパンド加工によって鉛-カルシウム合金板から50×50×1mmの寸法を有する陰極集電体を裁断形成する。

前記陰極集電体の表面に前記活物質スラリーを

#### (ハ) 発明の構成

鉛或いは鉛合金より成る集電体表面に導電材を含む活物質スラリーを注入し、導電材と活物質との比重差によって導電材の一部を活物質の外表面に層状に形成したものである。

特に陰極板に関して導電性が問題となるのは、充電初期においてであり、充電が進むにつれて金属鉛が生成してくるため導電性に関してはほとんど問題がなくなる。又電流の供給口である充電体に近い部分ほど充電され易く、結局問題となるのは集電体から遠い部分、即ち活物質の外表面付近である。従って従来技術のようにアセチレンブラックを陰極活物質中に均一に存在させる必要はなく、活物質の外表面付近に偏在させれば良い。充電に必要なアセチレンブラックの量（活物質質量に対する比率で示す）と集電体からの距離との関係を第1図に示す。第2図はこの第1図と比較するために提示した従来の極板におけるアセチレンブラックの量と集電体からの距離との関係図で

注液し、これに微振動を加えて活物質スラリーを陰極集電体の表面に均一に拡げる。乾燥しないように加湿しながら約10分間静置し、その後乾燥した。上記静置中に活物質とアセチレンブラックとの比重差により、アセチレンブラックの一部が活物質の外表面に露出し、このまま乾燥させるため、陰極板はアセチレンブラックの一部を内部に偏在させる活物質層と該活物質層外表面のアセチレンブラックによる導電材層とによって構成されるものと成る。

第3図は上記方法によって製造された陰極板におけるアセチレンブラックの分布を集電体からの離間距離を横軸として示したものである。

また第1表に本発明による電池の諸特性を従来の電池と比較して示す。

< 第 1 表 >

	陰極体積効率 mAh/cc	ガス吸収効率(%)	ハイレート特性 (4c)
本発明	320	92	65
従 来	300	85	58

明一実施例の鉛蓄電池におけるアセチレンブラックの量と集電体からの距離との関係を示す図である。

出願人 三洋電機株式会社  
代理人 弁理士 佐 野 静 夫

この第1表においてハイレート特性は0.05Cの電流で放電させたときの放電容量を100とし、4Cの電流で放電させたときの放電容量をパーセントで表わしたものである。また陰極体積効率は陰極から逃げる電解液の量を電池容量の変化としてとらえたものである。

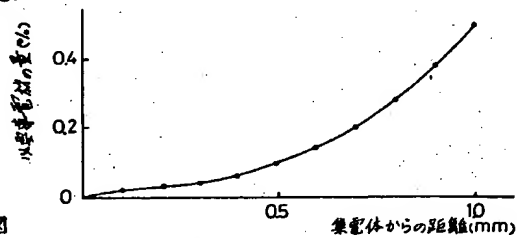
#### (イ) 発 明 の 効 果

本発明は以上の説明の如く、鉛或いは鉛合金より成る集電体表面に導電材を含む活物質スラリーを注入し、導電材と活物質との比重差によって導電材の一部を活物質の外表面に層状に形成したものであり、この効果は前記第1表から明らかなように、陰極体積効率、ガス吸収効率及びハイレート特性を共に向上させることであり、導電性及び電解液保液性能が非常に上がる。

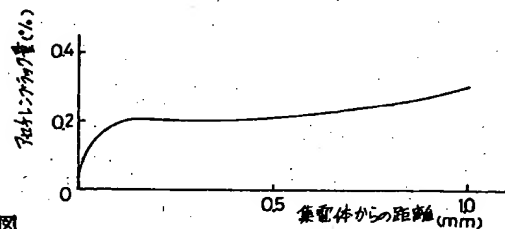
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は充電に必要なアセチレンブラックの量と集電体からの距離との関係を示す図、第2図は従来の電池におけるアセチレンブラックの量と集電体からの距離との関係を示す図、第3図は本発

第1図



第2図



第3図

